

POLYBUTADIENE RUBBER AND ITS COMPOSITION**Publication number:** JP6228370**Publication date:** 1994-08-16**Inventor:** KAWAGUCHI NORISHIGE; OKAMOTO NAOMI;
NAKAMURA HIROYUKI**Applicant:** UBE INDUSTRIES**Classification:****- international:** **C08L9/00; C08L21/00; C08L9/00; C08L21/00; (IPC1-7):**
C08L9/00; C08L9/00**- European:****Application number:** JP19930015535 19930202**Priority number(s):** JP19930015535 19930202**Report a data error here****Abstract of JP6228370**

PURPOSE:To provide a polybutadiene rubber which has a low die swell, gives a vulcanizate having an excellent flex resistance, a suitable modulus, and a high resilience, and hence is suitable for a tire sidewall. **CONSTITUTION:**A polybutadiene rubber comprises 99-25wt.% component (A) sol. in boiling n-hexane and 1-25wt.% component (B) insol. in boiling n-hexane and has a reduced viscosity (in tetralin at 130 deg.C) of component B of 0.5-4, a wt.-average mol.wt. of component A of 300,000-800,000, a proportion of the component having a mol.wt. not higher than 50,000 of 3-9wt.%, and an intrinsic viscosity $[\eta]$ and a Mooney viscosity ML at 100 deg.C satisfying the relation: $[\eta] > 0.022ML + 1.60$. A compsn. comprising the rubber and a synthetic diene or natural rubber is also provided.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228370

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 9/00

識別記号

L A Y

L B D

庁内整理番号

7211-4 J

7211-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-15535

(22)出願日 平成5年(1993)2月2日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 川口 憲重

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉石油化学工場内

(72)発明者 岡本 尚美

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉石油化学工場内

(72)発明者 中村 裕之

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉石油化学工場内

(54)【発明の名称】 ポリブタジエンゴム及びその組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】耐屈曲性に優れ、ダイスウェルが小さく、且つ加硫後のモジュラスが適度であり反発弾性の大きなポリブタジエンゴム、即ちタイヤのサイドウォールに用いるのに好適なポリブタジエンゴムを提供する。

【構成】沸騰n-ヘキサン可溶分と沸騰n-ヘキサン不溶分とからなり、沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が1~25重量%であり、当該不溶分の還元粘度が0.5~4(テトラリン中130℃)であり、沸騰N-ヘキサン可溶分が、重量平均分子量30万~80万であり、分子量≤5万の成分の割合が3~9重量%であって、且つ固有粘度[η]とムーニー粘度MLとが、

[η] > 0.022ML + 1.60

なる関係を満足しているポリブタジエンゴムおよびジエン系合成ゴムや天然ゴムとのブレンド組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) 実質的に沸騰n-ヘキサン不溶分と沸騰n-ヘキサン可溶分からなり、

(2) 沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が1~25重量%であり、

(3) 沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度(テトラリン中130℃)が0.5~4であり、

(4) 沸騰n-ヘキサン可溶分が、(a) 重量平均分子量M *

(1) 請求項1に記載のポリブタジエンゴム 20重量%以上

(2) 天然ゴム、及び/又はジエン系合成ゴム 残部

からなるゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、n-ヘキサン可溶分とn-ヘキサン不溶分からなるポリブタジエンゴム、及びこのポリブタジエンゴムに天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴムをブレンドしたゴム組成物であって、自動車用タイヤのサイドウォールに特に好適なものに関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用タイヤは、サイドウォール、トレッド、ビード、カーカス等の各部分から構成されており、これらの各部分毎に異なった機能が要求される。このため、これらの各部分を構成するゴムについても各々の機能に見合ったものが用いられている。例えば、トレッドは直に路面に接触する部分なので、スキッド抵抗の大きなことや耐摩耗性に優れていることが要求される。この他、近年の燃費向上の要請から、転がり抵抗が少ないことも要求されている。このため、トレッド用のゴムには、これらの要求に見合った性質が求められる。

【0003】一方、サイドウォールは走行中のタイヤの変形が集中する部分なので、耐屈曲性が高いこと、即ち、繰返し変形により屈曲亀裂が生じないことと万一屈曲亀裂が発生しても成長が遅いことが要求される。サイドウォールに加硫後のモジュラスが高いゴムを用いると、耐屈曲性が低下するだけでなく、乗り心地も悪くなるという問題点があるから、サイドウォール用のゴムには加硫後のモジュラスが低いことが要求される。更に、加硫後の反発弾性は高い方が、タイヤの転がり抵抗が減少し好ましいから、加硫後の反発弾性が高いことも要求される。

【0004】従来、高シスー1、4-ポリブタジエンが、繰返し変形により屈曲亀裂が発生しにくいことからタイヤのサイドウォールに一般に用いられてきた。しかし、高シスー1、4-ポリブタジエンは、一旦屈曲亀裂が発生すると成長が早いという問題がある。又、加硫前の押し出し加工において大きなダイスウェル比を示すという欠点もあった。そこで、高シスー1、4-ポリブタジエンのマトリックス中にシンジオタクチックー1、2-ポリブタジエンが繊維状に分散した構造を有するポリブタジエンゴムがサイドウォール用として提案された

2

* w=30万~80万であり、(b) 分子量5万以下の成分の割合が3~9重量%であって、且つ、(c) 固有粘度 $[\eta]$ と100℃におけるムーニー粘度(M_{L1+4})とが、

$$[\eta] > 0.022 M_{L1+4} + 1.60$$

なる関係を満足している、ポリブタジエンゴム。

【請求項2】

(特公昭47-17666号)。このポリブタジエンゴムは、従来の高シスー1、4-ポリブタジエンと比較して、屈曲亀裂の成長が遅く、且つダイスウェルが小さいという特徴を有している。

【0005】

【発明の解決しようとする課題】しかし、上記のポリブタジエンゴムは、加硫後のモジュラスが大きすぎるので、このゴムをサイドウォールに用いると乗り心地のよいタイヤが得られないという問題があった。又、このゴムは反発弾性も充分ではないので、タイヤの転がり抵抗が大きくなるという問題もあった。

【0006】そこで、マトリックスである高シスー1、4-ポリブタジエンの低分子量成分を多くし、ポリブタジエンゴム全体のモジュラスを低下させ、タイヤの繰返し変形による亀裂の発生、成長を防止しようとする試みがなされた(特開昭62-73707号)。しかし、反発弾性については十分に改良されなかったのでタイヤの転がり抵抗が大きくなるという問題は殆ど解決されていなかった。

【0007】本発明は、耐屈曲性に優れ、ダイスウェルが小さく、且つ加硫後のモジュラスが適度であり反発弾性の大きなポリブタジエンゴム、即ちタイヤのサイドウォールに用いるのに好適なポリブタジエンゴムを提供することを目的とする。

【0008】

【発明の構成】本発明は、沸騰n-ヘキサン可溶分と沸騰n-ヘキサン不溶分からなるポリブタジエンゴム、及びこのポリブタジエンゴムに他のゴム、例えば高シスー1、4-ポリブタジエンやスチレン-ブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム等のジエン系合成ゴムや、天然ゴム等をブレンドしたゴム組成物に関する。

【0009】本発明のポリブタジエンゴムは、実質的に沸騰n-ヘキサン不溶分と沸騰n-ヘキサン可溶分からなり、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン可溶分中に繊維状に分散した構造を有する。

【0010】ここで、n-ヘキサン可溶分とは、ポリブタジエンゴムを沸騰n-ヘキサン中で還流したときに不溶分として回収される部分をいい、沸騰n-ヘキサン不溶分は、ポリブタジエンゴムを沸騰n-ヘキサン中で還流したときにn-ヘキサンに溶解する部分である。

(3)

3

【0011】沸騰n-ヘキサン不溶分の割合は1~25重量%である。3~20重量%の範囲が好ましい。沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が1重量%よりも少ないと、十分な耐屈曲性が得られず、ダイスウェルも大きくなるという問題がある。一方、沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が25重量%よりも多い場合は、ポリブタジエンゴムの配合物ムーニー粘度が大きくなりすぎ加工が難しくなるから、好ましくない。ここで、「配合物」とは、本発明のポリブタジエンゴム或いはゴム組成物にカーボンブラックやプロセスオイル、充填剤、加硫剤、加硫助剤（必要であれば）、老化防止剤等を配合したものをいう。

【0012】沸騰n-ヘキサン不溶分は、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンそのもの、及び/又はシンジオタクチック-1, 2-構造を主要な構造とするポリブタジエンを主成分とするものである。そして、テトラリン中で130℃で測定した還元粘度は0.5~4、好ましくは0.8~3の範囲である。沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度が0.5よりも小さいときは、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン中に繊維状に分散しないので、ポリブタジエンゴムのダイスウェルや耐屈曲性が十分に改善されないという問題がある。一方、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度が4を超えると、沸騰n-ヘキサン不溶分が、沸騰n-ヘキサン可溶分中で凝集塊を形成するようになり分散不良を起こすようになる。このため、ポリブタジエンゴムの加工性や耐久性が低下するという問題がある。

【0013】沸騰n-ヘキサン可溶分は、高シス-1, 4-ポリブタジエンそのもの、及び/又は高シス-1, 4-構造を主要な構造とするポリブタジエンを主成分とするものである。

【0014】沸騰n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量は、30万~80万の範囲であり、且つ、重量平均分子量5万以下の成分の割合が3~9重量%であることが必要である。沸騰n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量が30万未満であるポリブタジエンゴムは、加硫物の耐久性や反発弾性が低くなるから好ましくない。一方、80万を超えると、配合物のムーニー粘度が高くなり過ぎ、押し出し加工などが困難になるという問題がある。

【0015】沸騰n-ヘキサン可溶分は、又、固有粘度 $[\eta]$ と100℃におけるムーニー粘度 (ML_{1+4}) とが、

$$[\eta] > 0.022 ML_{1+4} + 1.60$$

なる関係を満足している必要がある。固有粘度とムーニー粘度の関係が、

$$[\eta] \leq 0.022 ML_{1+4} + 1.60$$

であると、反発弾性が大きくダイスウェルの小さなポリブタジエンゴムやゴム組成物が得られない。

【0016】以下、本発明のポリブタジエンゴムの製造方法について説明する。

4

【0017】本発明のポリブタジエンゴムは、二段重合法によって製造できる。二段重合法とは、1, 3-ブタジエンを二段階に分けて重合する方法であり、第1段階でシス-1, 4-重合を行って高シス-1, 4-ポリブタジエン（沸騰n-ヘキサン可溶分）を得、次いで重合を停止することなく引き続いてシンジオタクチック-1, 2重合触媒を投入し、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン（沸騰n-ヘキサン不溶分）を合成し、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン可溶分中に分散したポリブタジエンゴムを得るというものである。又、この逆に、第1段階でシンジオタクチック-1, 2重合を行い、第2段階でシス-1, 4重合を行ってもよい。

【0018】シス-1, 4重合触媒及びシンジオタクチック-1, 2重合触媒には、各々公知のものを用いることができる。

【0019】シス-1, 4重合触媒の例としては、ジエチルアルミニウムクロライド-コバルト系触媒やトリアルキルアルミニウム-三弗化硼素-ニッケル系触媒、ジエチルアルミニウムクロライド-ニッケル系触媒、トリエチルアルミニウム-四沃化チタニウム系触媒、等のチーグラ-ナッタ系触媒、及びトリエチルアルミニウム-有機酸ネオジウム-ルイス酸系触媒等のランタノイド元素系触媒等が挙げられる。

【0020】シンジオタクチック-1, 2重合触媒の例としては、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒-ニトリル化合物系触媒、等が挙げられる。重合度、重合触媒等の重合条件も公知の方法に従って適宜設定することができる。

【0021】本発明のポリブタジエンは、この他、ブレンド法によっても製造できる。

【0022】ブレンド法は、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンと高シス-1, 4-ポリブタジエンとを予め別々に重合してからブレンドするという方法であるが、各々を溶液の状態でブレンドする溶液ブレンド法その他、パンバリーミキサーや押出混練機等で熔融、混練する熔融ブレンド法も可能である。又、二段重合法で合成したポリブタジエンゴムに、高シス-1, 4-ポリブタジエンやシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンをブレンドしてもよい。

【0023】本発明のポリブタジエンゴムに、更に、天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴムをブレンドしたゴム組成物も、サイドウォール用として好ましく用いられる。但し、この組成物は、本発明のポリブタジエンゴムを20重量%以上含有することが好ましい。ここで、ジエン系合成ゴムとは、高シス-1, 4-ポリブタジエン、低シス-1, 4-ポリブタジエン、アモルファス状1, 2-ポリブタジエン、高シスポリイソプレン、低シスポリイソプレン、ブチルゴム、スチレン-ブタジエン

50

(4)

5

ゴムから選ばれた1種類或いは2種類以上のゴムをいう。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明についてより具体的に説明する。

【0025】〔構造及び物性の測定〕実施例及び比較例のポリブタジエン或いはその組成物について、構造や物性等の測定を以下のようにして行った。

【0026】(a) n-ヘキサン不溶分の割合及びその還元粘度

ポリブタジエンゴム或いはゴム組成物25gを沸騰n-ヘキサン1000ml中で還流し、不溶分をn-ヘキサン不溶分として回収し、ポリブタジエンゴム或いはゴム組成物中のn-ヘキサン不溶分の割合を求めた。次いで、このn-ヘキサン不溶分0.2gをテトラリン100mlに溶解し、130℃の温度で、ウベローデ粘度計で比粘度を測定し、その値から還元粘度を求めた。

【0027】(b) n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量の測定

上記(a)においてポリブタジエンゴム或いはゴム組成物を沸騰n-ヘキサン中で還流し、不溶分を分離した後、n-ヘキサン溶液を回収し、この溶液からn-ヘキサンを除去してn-ヘキサン可溶分を回収した。このn-ヘキサン可溶分をテトラヒドロフランに溶解し、GPCを用いてポリスチレン換算分子量を求め、この結果から重量平均分子量Mwを測定した。測定条件は以下の通りである。

装置 : HLC-802A型
 カラム : GMH6000、2本並列
 溶離液 : テトラヒドロフラン
 溶離液流量 : 1.0ml/分
 測定温度 : カラム槽・・・40℃
 検出器・・・40℃
 サンプル濃度 : 0.025g/100ml
 サンプル注入量 : 0.5ml

【0028】(c) n-ヘキサン可溶分のミクロ構造

上記のn-ヘキサン可溶分について、赤外線スペクトルを測定し、モレロ法によってシス-1,4構造の割合を計算した。

【0029】(d) n-ヘキサン可溶分の固有粘度 $[\eta]$

上記のn-ヘキサン可溶分について、トルエン溶媒、30℃の条件で、キャノンフェンスケ粘度計を用いて固有粘度を測定した。

【0030】(e) ポリブタジエンゴム或いはゴム組成物の配合物のダイスウェル比

キャピラリーレオメーター（インテスコ社製）を用いて、温度100℃、ダイL/D=2mm/1mm、剪断速度60secで測定し、高シス-1,4-ポリブタジエンであるUBE POL BR150（宇部興産株式会社製）のダイスウェルを100としたときの指数で表した。数

6

値が小さい方を良好とした。

【0031】(f) ムーニー粘度

JIS K6300に従って測定した。

【0032】(g) 硬度、300%モジュラス及び反発弾性

加硫物について測定した。測定はJIS K6301に従って行った。

【0033】(h) 耐屈曲性

加硫物について測定した。2mmの亀裂が15mmになるまでの回数をJIS K6301に従って測定し、高シス-1,4-ポリブタジエンであるUBE POL BR150（宇部興産株式会社製）の回数を100とした指数で表した。指数が大きい方が良好である。

【0034】〔ポリブタジエンの調製〕ポリブタジエン(A)～(K)を以下に示すようにして調製した。

【0035】(A) 内部を窒素ガスで置換した容量2リットルのオートクレーブに、1,3-ブタジエン224gを脱水ベンゼン576gに溶解した溶液を仕込み、更に水2.2mlを加えて30分間攪拌した。次いで、この溶液を50℃に昇温し、ジエチルアルミニウムクロライド2.9mmol、コバルトオクトエート0.007mmol、及び1,5-シクロオクタジエン0.3mmolを加えて30分間重合した。重合終了後、重合溶液に2,4-tert-ブチル-p-クレゾール0.5gをメタノール/ベンゼン(50/50 (v/v))混合溶媒100mlに溶かした溶液を加えて重合を停止した。重合反応を停止した後、重合溶液を常法に従って処理し、ポリブタジエンを回収した。得られたポリブタジエンのミクロ構造は、シス97.1%、トランス1.5%、ビニル1.4%であった。固有粘度 $[\eta]$ は4.5であった。

【0036】(B) コバルトオクトエートの量を0.008mmol、1,5-シクロオクタジエンの量を1.7mmolにした以外は、(A)と同様にしてポリブタジエンを得た。得られたポリブタジエンのミクロ構造は、シス97.0%、トランス1.5%、ビニル1.5%であった。固有粘度 $[\eta]$ は3.6であった。

【0037】(C) コバルトオクトエートの量を0.010mmol、1,5-シクロオクタジエンの量を9.0mmolにした以外は、(A)と同様にしてポリブタジエンを得た。得られたポリブタジエンのミクロ構造は、シス1,4-構造の割合が96.8%であり、ムーニー粘度は42、固有粘度 $[\eta]$ は2.4であった。

【0038】(D) コバルトオクトエートの量を0.011mmol、1,5-シクロオクタジエンの量を33.0mmolにし、重合温度を60℃に変更した以外は、(A)と同様にしてポリブタジエンを得た。得られたポリブタジエンは、固有粘度 $[\eta]$ 1.2の半液状のポリマーであった。ミクロ構造は、シス96.0%、トランス2.0%、ビニル2.0%であった。

【0039】(E) コバルトオクトエートの量を0.1

(5)

7

3 mmol、1, 5-シクロオクタジエンの量を45. 5 mmolにした以外は、(C)と同様にしてポリブタジエンを得た。得られたポリブタジエンは、固有粘度 $[\eta]$ 0. 8の半液状のポリマーであり、ミクロ構造は、シス95. 5%、トランス2. 2%、ビニル2. 3%であった。

【0040】(F)コバルトオクトエートの量を0. 020 mmol、1, 5-シクロオクタジエンの量を140. 0 mmolにした以外は、(C)と同様にしてポリブタジエンを得た。得られたポリブタジエンは、固有粘度 $[\eta]$ 0. 4の半液状のポリマーであり、ミクロ構造は、シス95. 1%、トランス2. 4%、ビニル2. 5%であった。

(A)から(F)までのポリブタジエンは全てn-ヘキサン可溶であった。

【0041】(G)第1段目のシス-1, 4重合は(C)と同様にして行った。引き続き重合を停止せずに、重合溶液に、トリエチルアルミニウム3. 6 mmol、二硫化炭素0. 2 mmol、及びコバルトオクトエート0. 08 mmolからなる1, 2-重合触媒を加えて、温度50℃で30分間、第2段目の重合を行った。重合後、常法に従い重合溶液を処理してポリブタジエンを回収した。得られたポリブタジエンは、ムーニー粘度(100℃)が52、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率は6. 2重量%、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度は2. 2であった。一方、沸騰n-ポリブタジエン可溶分の含有率は93. 8重量%、ムーニー粘度は43、固有粘度 $[\eta]$ は2. 4であり、シス-1, 4構造の割合は96. 9%であった。

【0042】(H)シンジオタクチック-1, 2重合において、コバルトオクトエートの量を0. 12 mmolとした以外は、(G)と同様にして重合を行った。得られたポリブタジエンは、ムーニー粘度(100℃)が60、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率は12. 6重量%、還元粘度は2. 3であった。一方、沸騰n-ポリブタジエン可溶分の含有率は87. 4重量%、固有粘度 $[\eta]$ は2. 4、シス-1, 4構造の割合は96. 9%であっ

8

た。

【0043】(I)シンジオタクチック-1, 2重合において、コバルトオクトエートの量を0. 25 mmolとした以外は、(F)と同様にして重合を行った。得られたポリブタジエンは、ムーニー粘度(100℃)が81、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率は23. 7重量%、還元粘度は2. 0であった。一方、沸騰n-ポリブタジエン可溶分の含有率は76. 3重量%、固有粘度 $[\eta]$ は2. 4、シス-1, 4構造の割合は96. 9%であった。

【0044】(J)シス-1, 4重合において、水を1. 2 mmolとした以外は、(H)と同様にして重合を行った。得られたポリブタジエンは、ムーニー粘度(100℃)が83、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率は23. 2重量%、還元粘度は2. 1であった。一方、沸騰n-ポリブタジエン可溶分の含有率は86. 8重量%、固有粘度 $[\eta]$ は2. 0、シス-1, 4構造の割合は95. 1であった。

【0045】(K)内部を窒素ガスで置換した容量2リットルのオートクレーブに、1, 3-ブタジエン224 gを無水ベンゼン576 gに溶解した溶液を仕込み、更に水2. 0 mmolを加えて30分間攪拌した。次いでこの溶液を50℃に昇温し、トリエチルアルミニウム3. 6 mmol、二硫化炭素0. 2 mmol、及びコバルトオクトエート0. 1 mmolを加えて、30分間シンジオタクチック1, 2-重合を行った。得られたシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの還元粘度は2. 1であった。

【0046】〔実施例1~6、比較例1~6〕ポリブタジエン(A)~(K)を、表1に示すような割合で溶液ブレンドし、溶媒を除去して、ポリブタジエンゴムを調製した。各実施例及び比較例におけるポリブタジエンゴム(A)~(K)の配合割合、及び沸騰n-ヘキサン可溶分及び沸騰n-ヘキサン不溶分の割合等を表1及び表2に示す

【0047】

【表1】

(6)

9
表 1

10

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
ポリ ブ タ ジ エ ン	A	40		40	25	25	
	B		40				40
	C		30				23
	D						30
	E	30		20			
	F			5	25	20	
	G						
	H	30					
	I		30	35	50	41	
	J						
	K					14	7
沸騰 n-ヘキ サンに不 溶	割合 (重量%)	3.8	7.0	8.1	11.9	23.5	7.0
	還元粘度	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
沸騰 n-ヘキ サンに可 溶分	ML	45	41	43	42	43	41
	$[\eta]$	2.75	2.55	2.80	2.69		2.59
	Mw ($\times 1$ 万)	67.1	59.3	68.6	58.8	59.6	59.5
	Mw 5 万以下の成分割合	5.8	3.5	8.3	5.3	4.9	3.5
製品ML		50	51	55	59	79	52

【0048】

40 【表2】

(7)

11

12

表2

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
ポ リ ブ タ ジ エ ン	A	40			40		
	B		40				
	C		20				
	D				30		
	E	15					
	F	15		5			
	G			80			
	H		20	15		100	
	I	30	20				100
	J				30		
	K						
沸騰 n-ヘキ サン不 溶解分	割 合 (重量%)	7.1	7.3	6.9	6.9	12.6	23.7
	還元粘度	2.1	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1
沸騰 n-ヘキ サン可 溶分	ML	39	44	37	42	43	43
	(η)	2.69	2.67	2.29	2.41	2.44	2.42
	Mw ($\times 1$ 万)	65.9	64.2	47.3	55.4	55.9	55.5
	Mw5万以下 の成分割合	13.7	2.0	3.8	5.5	1.0	1.1
製品ML		47	54	47	51	60	81

【0049】このポリブタジエンゴムに、表3の処方に従ってカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し配合物を得た。この配合物につきダイスウェルを測

定した。結果を表4に示す。

【0050】

【表3】

(8)

13
表3 配合物の処方

14

ポリブタジエンゴム	100重量部
HAFカーボン	50重量部
アロマチックオイル	10重量部
亜鉛華	5重量部
ステアリン酸	2重量部
老化防止剤 ¹⁾	1重量部
加硫促進剤 ²⁾	1重量部
硫 黄	1.5重量部

1) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

2) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルホンアミド

【0051】表3の配合物を、150℃、30分の条件で空気中で加硫し、加硫物を得た。この加硫物について硬さ、300%モジュラス、及び反発弾性を測定した。

結果を表4に示す。

【0052】

【表4】

15
表4 表3に示した加硫物の物性

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
配合物ML	60	62	63	66	80	63
ダイスウェル (指数)	88	79	76	67	51	80
硬度	62	65	66	71	80	65
300%モジュラス (kg/cm ²)	88	99	98	121	158	98
反発弾性	61	60	58	56	52	60

	比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7*)
配合物ML	60	64	59	62	72	88	57
ダイスウェル (指数)	74	86	83	89	66	50	100
硬度	65	66	65	65	72	81	59
300%モジュラス (kg/cm ²)	93	109	95	92	143	195	84
反発弾性	55	60	55	54	56	52	62

*) 比較例7では、ポリブタジエンゴムとして、高シスー1、4-ポリブタジエンであるUBEPOL-BR150を使用した。

【0053】以下、表4に示した結果について説明する。

【0054】先ず、実施例2と比較例1、2、3の各々の結果を比較する。実施例2、及び比較例1、2、3に用いられたポリブタジエンゴムは、表1に示すようにいずれも沸騰n-ヘキサン不溶分が7.0重量%前後である点で共通である。

【0055】比較例1は分子量5万以下の成分の割合が過剰なポリブタジエンゴムを用いた点で、実施例2と異なる。比較例1は 加硫物のダイスウェルは74、300%モジュラスは93kg/cm²と、殆ど問題のない値を示した。しかし、反発弾性については、実施例2が60であるのに対して比較例1は55と大幅に劣っていた。

【0056】比較例2は分子量5万以下の成分の割合が

過少なポリブタジエンゴムを用いた点で、実施例2と異なる。比較例2は、反発弾性は60と実施例2の60と同じ値を示した。しかし、ダイスウェルについては、実施例2が79であるのに対して比較例2は86であり、比較例2のほうが大幅に劣っていた。300%モジュラスについても実施例2では99kg/cm²であるのに対し、比較例2においては109kg/cm²と大きい値を示していた。

【0057】比較例3は、ポリブタジエンゴム中の沸騰n-ヘキサン可溶分の固有粘度[η]とムーニー粘度の値が所定の関係を満足していない点で実施例2と異なる。比較例3は、300%モジュラスについては95kg/cm²と実施例2の99kg/cm²とほぼ同様の値を示した。しかし、ダイスウェルについては、実施例2が79

(10)

17

であるのに対して比較例3は83と劣っていた。又、反発弾性についても実施例2では60 kg/cm² であるのに対し、比較例3においては55 kg/cm² と小さな値を示した。

【0058】次に、実施例4の結果と比較例5の結果を比較する。実施例4と比較例5は、ポリブタジエンゴムが沸騰n-ヘキサン不溶分を12重量%前後含む点では共通であるが、比較例5は、ポリブタジエンゴム中の沸騰n-ヘキサン可溶分の固有粘度とムーニー粘度の値が所定の関係を満たしていない点、及びMwが5万以下の成分の割合が、所定の範囲外である点で、実施例4と異

18

なる。

【0059】実施例4と比較例5とは、ダイスウェルは両方とも67乃至66とほぼ同様の値を示した。しかし、300%モジュラスについては、実施例4が121 kg/cm² であったのに対して比較例5は143 kg/cm² と高い値を示した。

【0060】次に、表1のポリブタジエンゴム60重量部に対し天然ゴム40重量部、その他カーボンブラック等を配合した。処方を表5に示す。

【0061】

【表5】

表5 配合物の処方(天然ゴムとの組成物)

ポリブタジエンゴム	60重量部
天然ゴム	40重量部
FEFカーボン	50重量部
アロマチックオイル	10重量部
亜鉛華	3重量部
ステアリン酸	2重量部
ワックス	2重量部
老化防止剤 ¹⁾	1重量部
加硫促進剤 ²⁾	0.8重量部
硫黄	1.5重量部

1) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

2) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルホンアミド

(11)

19

【0062】表5の配合物につき、ダイスウェルを測定した。又、この配合物を、150℃、30分の条件で加硫し、加硫物を得た。この加硫物について硬さ、300%モジュラス、反発弾性、及び耐屈曲性を測定した。結*

表6 表5に示した加硫物の物性

	実 施 例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
配合物ML	54	55	56	66	55	58
ダイスウェル (指数)	90	85	83	70	82	89
硬度	60	61	61	63	61	62
300%モジュラス (kg/cm ²)	81	88	86	98	84	93
反発弾性	60	60	59	57	55	60
耐屈曲性	330	350	360	380	370	260

20

* 果を表6に示す。

【0063】

【表6】

	比 較 例			
	3	4	5	7*)
配合物ML	56	55	69	53
ダイスウェル (指数)	92	95	71	100
硬度	61	61	63	59
300%モジュラス (kg/cm ²)	83	82	113	80
反発弾性	55	54	53	60
耐屈曲性	360	340	230	100

*) 比較例7では、ポリブタジエンゴムとして、高シスー1、4-ポリブタジエンであるUBEPOL BR150を使用した。

【0064】表6に示した結果も、実施例2と比較例1～4、及び実施例4と比較例5との比較においては、表4と同様の傾向を示した。

【0065】実施例2と比較例2とを比較すると、300%モジュラスについては、実施例2では88kg/cm²であったのに対し、比較例2では93kg/cm²と大きくなっていた。又、耐屈曲性については実施例2では350と高い値を示したのに対し、比較例2では260と大幅に低い値を示した。

【0066】実施例4と比較例5とを比較しても、同様の傾向が見られた。即ち、300%モジュラスについては、実施例4では98kg/cm²であったのに対し、比較例5では113kg/cm²と大きくなっていた。又、耐屈曲性については実施例4では380と高い値を示したのに対し、比較例2では230と大幅に低い値を示した。

【0067】表3及び表5に示した結果から、ポリブタジエンゴム中の沸騰n-ヘキサン可溶分中の低分子量成分が多くなり過ぎたり、沸騰n-ヘキサン可溶分の固有

(12)

21

粘度とムーニー粘度の値が所定の関係を満足しなくなったりすると、加硫物の諸物性をバランス良く改善することができないことが判る。一方、ポリブタジエンゴム中の沸騰n-ヘキサン可溶分中の低分子量成分が少なくなり過ぎると、ダイスウェルが大きくなり、300%モジュラスが高い値を示すので、耐屈曲性が低下することが判る。

22

【0068】

【発明の効果】本発明のポリブタジエンゴム及びゴム組成物は、耐屈曲性に優れ、ダイスウェルが小さく、且つ加硫後のモジュラスが適度であり反発弾性が大きいので、タイヤのサイドウォールに用いるのに特に好適である。勿論、その他のタイヤ部材や一般ゴム工業用途にも好適に使用できる。